

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/016233 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/00**, 7/48

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002454

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 330.0 22. Juli 2002 (22.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SASOL GERMANY GMBH** [DE/DE]; Anckelmannsplatz 1, 20537 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BROCK, Michael** [DE/DE]; Ahornstrasse 18, 46514 Schermbeck (DE). **HANNING, Thorsten** [DE/DE]; Schultenplatz 9, 48249 Dülmen (DE). **KOBERSTEIN, Eva-Maria** [DE/DE]; Tellstrasse 12, 45657 Recklinghausen (DE). **NAPIER-AT.A, Heinz** [DE/DE]; Distelkamp 22, 45699 Herten (DE).

(74) Anwalt: **SCHUPFNER, Georg, U.**; Müller, Schupfner & Gauger, Parkstrasse 1, 21244 Buchholz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/016233 A1

(54) Title: MICROEMULSION CONTAINING ANTI-UV FILTERS AND/OR ANTI-DANDRUFF AGENTS

(54) Bezeichnung: MIKROEMULSION ENTHALTEND UV-LICHTSCHUTZFILTER UND/ODER ANTISCHUPPENMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to microemulsions containing alkanolammonium salts of alkyl sulfates and/or alkylpolyalkylene glycol ether sulfates, in addition to anti-UV agents and/or anti-dandruff agents. The invention also relates to the use of said substances in the cosmetic and/or medical/dermatological field.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Mikroemulsionen enthaltend Alkanolammonium-Salze der Alkylsulfate und/oder Alkylpolyalkylenglykolethersulfate, sowie Lichtschutzmittel und/oder Antischuppenmittel und deren Verwendung im kosmetischen und/oder medizinisch-dermatologischen Bereich.

BEST AVAILABLE COPY

Mikroemulsion enthaltend UV-Lichtschutzfilter und/oder Antischuppenmittel

Die Erfindung betrifft Mikroemulsionen enthaltend UV-Lichtschutzfilter und/oder Antischuppenmittel und deren Verwendung.

5

Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluss von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis vorhandenen Melaninkörper hervor, während UV-B Strahlung die Bildung des Melanins bewirkt. Bei zu intensivem und langanhaltendem Einwirken von Sonnenstrahlung auf die Haut erfolgt die Exposition mit UV-B Strahlung jedoch in einem Ausmaß, dass nicht ausreichend schnell Pigment gebildet werden kann. Dieses kann zu Hautrötungen (Erythemen) oder Hautentzündungen (Sonnenbrand) ggf. sogar zu Brandblasen führen. Um diese unerwünschten Nebenwirkungen zumindest zu mildern, wird eine große Anzahl von Sonnenschutzmitteln in verschiedenen Darreichungsformen angeboten. Dies sind im wesentlichen Cremes, Lotionen oder Sprays, die kurz vor oder während des intensiveren Einwirkens von Sonnenlicht auf die Haut aufgetragen werden. Dabei handelt es sich ganz überwiegend um milchig-trübe Makroemulsionen, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten.

20

Die marktgängigen Sonnenschutzmittel tragen nicht dem zunehmenden Wunsch der Verbraucher nach kosmetischen Produkten mit multifunktionellen Eigenschaften Rechnung. So wünscht sich der Verbraucher kosmetische Produkte, die bei einmaliger Applikation mehrere Funktionen wie z.B. die Reinigung und Pflege der Haut zugleich erfüllen. Weiterhin wünscht der Verbraucher transparente Produkte, die dem zunehmenden Anspruch nach ästhetisch annehmbaren Formulierungen erfüllen. Somit besteht das Bedürfnis nach Produkten, die in einem Anwendungsschritt die Haut sowohl reinigen, als auch mit pflegenden Substanzen versorgen und auf der Haut einen Sonnenschutz bewirken.

30

Flüssige Zusammensetzungen, die als Körperreinigungs- und gleichzeitig als Körperpflegemittel Verwendung finden sollen, müssen verschiedensten Ansprüchen genügen. Sie sollen z.B. die reinigenden Eigenschaften einer wäßrigen Tensidformulierung mit den pflegenden Eigenschaften einer fettenden Ölkomponente vereinen. Die Reinigung der Haut und des Haars wird in der Regel von Tensiden übernommen. Je nach Art der verwendeten Tenside bewirken diese eine mehr oder we-

35

niger stark ausgeprägte Quellung und nachfolgendes Austrocknen der Hornschicht der Haut, wodurch der Schutzmechanismus der Hautoberfläche gestört wird. Daher werden den bekannten Mitteln zur Reinigung der Haut in zunehmenden Maß hautpflegende Komponenten zur Hautregeneration zugesetzt. Die Art der Ölkomponente und deren Anteil in der späteren Formulierung sind ebenso wie der Anteil der wäßrigen Phase und deren Zusammensetzung häufig durch die Erfordernisse des Anwendungsbereiches vorgegeben. Marktgängige Zusammensetzungen, die diesen Ansprüchen genügen, liegen in der Regel als Makroemulsionen vor. Diese sind trüb und thermodynamisch instabil, d.h. sie separieren nach einiger Zeit irreversibel. Als Alternative bieten sich Mikroemulsionen an, die ästhetisch vorteilhaft optisch transparent und thermodynamisch stabil und somit auch lagerstabil sind.

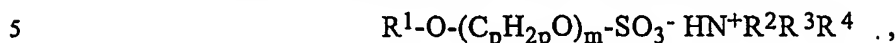
Während dem Fachmann die Auswahl eines geeigneten Tensides oder einer geeigneten Tensidkombination zur Herstellung einer Makroemulsion aus der breiten Palette der am Markt befindlichen Tenside keine Schwierigkeit bereitet, stellt die Herstellung einer Mikroemulsion ein deutlich größeres Problem dar. Grund hierfür ist, dass die Phasengebiete einer Öl/Wasser/Tensid-Mischung, bei denen sich eine Makroemulsion ausbildet, deutlich größer sind als die Phasengebiete, bei denen eine Mikroemulsion vorliegt. Zu dem kann es je nach Anwendungsbereich gewünscht sein, dass sich weitere funktionelle Hilfsstoffe in die Mikroemulsion einarbeiten lassen, ohne dass die Stabilität der Mikroemulsion beeinträchtigt wird. Weiterhin sollen häufig sowohl wasser- als auch öllösliche Komponenten eingearbeitet werden, ohne dass die Mikroemulsion instabil wird.

Bekannte funktionelle Hilfsstoffe, deren Einsatz in Mikroemulsionen gewünscht ist, sind beispielsweise UV-Lichtschutzfilter zur Herstellung von reinigenden und pflegenden Zubereitungen mit Sonnenschutz und Antischuppenmittel, die zur Herstellung von Antischuppenhaarwaschmitteln geeignet sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Formulierungen von kosmetischen und medizinisch-dermatologischen Mikroemulsionen zu schaffen, die es erlauben, sowohl öllösliche als auch wasserlösliche Lichtschutzfilter oder Antischuppenmittel einzuarbeiten, ohne die Stabilität der Mikroemulsion zu beeinträchtigen, die insbesondere geeignet sind zur Reinigung und Pflege der Haut.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Mikroemulsionen enthaltend zumindest die folgenden Komponenten:

- (A) 0,5 bis 70 Gew.-% Alkanolammonium-Salze der Alkylsulfate und/oder Alkylpolyalkylenglykolethersulfate der Struktur:



worin

$R^1 =$ ein C_8 - bis C_{20} - Kohlenwasserstoffrest ist,

$p =$ eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist, wobei p für jedes m verschieden sein kann,

10 $R^2 =$ H, ein C_1 - bis C_6 - Alkyl oder ein C_2 - bis C_4 - Hydroxyalkyl, insbesondere Hydroxyisopropyl

$R^3 =$ H, ein C_1 - bis C_6 - Alkyl oder ein C_2 - bis C_4 - Hydroxyalkyl, insbesondere Hydroxyisopropyl,

$R^4 =$ ein C_2 - bis C_4 - Hydroxyalkyl, insbesondere Hydroxyisopropyl und

15 $m =$ eine ganze Zahl von 0 bis 7 ist,

oder deren Gemische,

- (B) 20 bis 95 Gew.-% Wasser,

- (C) 0,1 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Ölkomponenten und

- 20 (D) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertige C_2 - bis C_{24} - Alkohole, sowie

- (E.1) 0,1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer UV-Lichtschutzfilter und/oder

- (E.2) 0,1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Antischuppenmittel,

jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

- 25 Bevorzugte Ausführungsformen oben genannter Zusammensetzung sind nachfolgend beschrieben bzw. Gegenstand der Unteransprüche.

30 Mikroemulsionen enthaltend Alkanolammonium-Salze der Alkylsulfate und/oder Alkylpolyalkylenglykolethersulfate sind aus der WO 00/47166-A2 bekannt. Die in der WO 00/47166-A2 offenbarten Mikroemulsionen werden hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand dieser Anmeldung gemacht, um im Wege der Verweisung Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes zu werden.

35 Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können (fakultativ) weiterhin unabhängig voneinander zumindest eine der folgenden Komponenten enthalten:

- (F) größer 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, eines oder mehrerer weiterer Tenside,
(G) größer 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% oder auch 2 bis 10 Gew.-%, eines oder mehrerer Elektrolyte und/oder
5 (H) größer 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-%, eines oder mehrerer Additive.

Die Mikroemulsionen weisen besonders vorteilhaft und unabhängig voneinander die oben genannten Komponenten in den unten angegebenen Konzentrationen auf:

- 10 (A) zu 2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%,
(B) zu 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%,
(C) zu 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und
(D) zu 0,1 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 9 Gew.-%, sowie
(E.1) zu 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% und/oder
15 (E.2) zu 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-%, und ggf.:
(F) größer 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, weitere Tenside,
(G) größer 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, Elektrolyte und/oder
(H) größer 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 Gew.-% Additive,
20 worin weiterhin besonders vorteilhaft
(F) als weiteres Tensid ein mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid oxalkyliertes und anschließend mit C6- bis C22- Fettsäuren teilweise oder ganz verestertes Triglycerid ist bzw. enthält, vorzugsweise zu 1 bis 20 Gew.-%.

25 Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind im Gegensatz zu Makroemulsionen thermodynamisch stabile, optisch transparente und makroskopisch homogene Mischungen aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, nämlich von Wasser (B) und einer Ölkomponente (C), denen die unter (A) erwähnten Tensidmoleküle zugesetzt wurden. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen sind z.B. bei Temperaturen von 15 bis 80°C, vorzugsweise unter 55°C, herstellbar und zumindest bis
30 zu einer Temperatur von 60 °C stabil. Die mittlere Teilchengröße der dispersen Phase beträgt vorzugsweise weniger als 100 nm.

Die beanspruchten Mikroemulsionen weisen in der Regel über einen breiten Zusammensetzungsbereich keine Bildung von flüssigkristallinen Phasen auf. Vorteilhaft finden die beanspruchten Mikroemulsionen Verwendung im kosmetischen
35

und/oder medizinisch-dermatologischen Bereich. Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen als oder in Körperreinigungs- und Körperpflegemitteln eingesetzt.

- 5 Besonders vorteilhaft enthalten die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Alkanolammoniumsalze der Alkylsulfate und/oder Alkylpolyalkylenglykolethersulfate der oben beschriebenen allgemeinen Struktur, die unabhängig voneinander vorzugsweise die folgenden Reste aufweisen:

10 $R^1 = C_{12}$ - bis C_{16} - Alkyl, wobei der Alkylrest linear und gesättigt ist,
 $p = 2$ oder 3 ist, wobei p für jedes m verschieden sein kann,
 $R^2 = H$ oder Hydroxyisopropyl,
 $R^3 = H$ oder Hydroxyisopropyl,
 $R^4 =$ Hydroxyisopropyl und
15 $m = 0, 1$ oder 2 ist.

Nachfolgend werden vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung in Bezug auf die Komponenten (C) bis (H) erläutert.

Ölkomponente (C)

20 Vorteilhaft werden erfindungsgemäße Ölkomponenten aus der Gruppe der Lecithine und der Mono-, Di- und /oder Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder linearer Alkylcarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, eingesetzt. Die Fettsäuretriglyceride können vorteilhaft synthetische, halbsynthetische oder natürliche Öle sein, wie z.B. Sojaöl,
25 Rizinusöl, Olivenöl, Safloröl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Rapsöl und dergleichen.

Weiterhin kann die Ölkomponente Vaseline, Paraffinöl und Polyolefine enthalten
30 oder aus diesen bestehen. Die Ölkomponenten können im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder linearen Alkylcarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder linearen Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen
35 sowie aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder linearen Alkoholen einer Kettenlänge

von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyl-
oleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat,
Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyl-
5 decylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucyl-
erucat, sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester,
wie z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölkomponente vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der ver-
10 zweigten und linearen Kohlenwasserstoffe und -wachse und der Silikonöle. Auch
beliebige Mischungen der vorgenannten Ölkomponenten sind vorteilhaft im Sinne
der Erfindung.

Alkohole (D)

15 Die beanspruchten Mikroemulsionen enthalten ein- oder mehrwertige, vorzugswei-
se ein-, zwei- oder dreiwertige, C₂- bis C₂₄- Alkohole, vorzugsweise gesättigte
und/oder verzweigte und/oder lineare Alkohole. Beispielhaft seien genannt: Etha-
nol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Oktanol, 2-
Ethylhexanol, Laurylalkohol, Myristolalkohol, Palmitylalkohol, Sterylalkohol, O-
20 leylalkohol, Elaidylalkohol, Guerbetalkohole und Alkylenglykole, wie z.B. Ethy-
lenglykol, Propylenglykol und Glycerin. Besonders bevorzugt ist Propylenglykol.

Lichtschutzfilter (E.1)

Überraschender Weise ist es möglich, verschiedene sowohl wasserlösliche als auch
25 öllösliche UV-Lichtschutzfilter stabil in die Mikroemulsionen einzuarbeiten.

Die UV-Lichtschutzfilter enthaltenden Mikroemulsionen können vorteilhaft zur
Reinigung und Pflege der Haut verwendet werden, wobei der UV-Lichtschutzfilter
nach Applikation auf der Haut verbleibt und einen Sonnenschutz bewirkt. Somit ist
30 die Behandlung der Haut nach dem Waschen mit Sonnenschutzmitteln nicht mehr
notwendig.

Unter UV-Lichtschutzfiltern im Sinne der Erfindung sind organische Substanzen zu
verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufge-
35 nommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder ab-
zugeben. Es wird zwischen UVA-Filtern und UVB-Filtern unterschieden, je nach-

dem, welcher Wellenbereich umgewandelt wird. UVA-Filter dienen der Filterung der langwelligeren UVA-Strahlen (320 – 400 nm), während UVB-Filter die kurzwelligeren UVB-Strahlen (295 – 320 nm) abhalten sollen.

5 Als öllösliche UV-Lichtschutzfilter Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)-campher;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, z.B. 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester oder 4-
- 10 (Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, z.B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, 2-Cyano-3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, z. B. Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-
- 15 isopropylbenzylester, Salicylsäure-homomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, z.B. 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-
- 20 ethylhexylester;
- Triazinderivate, z. B. 2,4,6 -Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin, Octyltriazon;
- Propan-1,3-dione, z. B. 1-(4-tert.-butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion.

25

Als wasserlösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, z.B. Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium -, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- 30 - Sulfonsäurederivate von Benzophenon, z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl) benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-Oxo-3-bornyliden)-sulfonsäure und deren Salze;
- 35 - Derivate der 4-Aminobenzoessäure, z.B. 4-Bis(polyethoxy)paraaminbenzoessäurepolyethoxyethylester.

Als typische UV-Lichtschutzfilter kommen insbesondere Octocrylene, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenonsulfonsäure und 4-Bis(polyethoxy)paraaminobenzoessäure polyethoxyethylester sowie deren Mischungen in Frage.

Neben den genannten löslichen Stoffen kommen auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze als UV-Lichtschutzfilter in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen.

Neben den genannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Tocopherole und Ascorbinsäure und ihre Ester.

Antischuppenmittel (E.2)

Überraschenderweise ist die Einarbeitung wasserlöslicher ebenso wie öllöslicher Antischuppenmittel in die Mikroemulsionen problemlos möglich.

Die Antischuppenmittel enthaltenden Mikroemulsionen können vorteilhaft als Antischuppenshampoo zur Reinigung und Pflege des Haars verwendet werden. Neben der Minderung der Schuppenbildung üben die in den Mikroemulsionen enthaltenen Öle einen pflegenden Einfluss auf die Kopfhaut aus.

Unter Antischuppenmittel sind Substanzen zu verstehen, die neben ihrer spezifischen proliferationshemmenden Wirkung einen keratolytischen Effekt besitzen. Sie entfernen die Schuppen und Mikroorganismen der Kopfhaut. Der Wirkungsmechanismus der Antischuppenmittel besteht in der Normalisierung der bei Kopfschuppen deutlich erhöhten Zellteilungsaktivität in der Epidermis. Daneben haben die Antischuppenmittel eine antimikrobielle Wirkung.

Als Antischuppenmittel können 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2-(1H)-pyridon-monoethanolaminsalz, 1-Acetyl-4-[4-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-4-yl]methoxy]phenyl]piperazin, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizinolpolyethoxylat, Schwefelteer Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undecylensäure Monoethanolamid, Sulfosuccinat Na-Salz, Kalium-Salz des Kondensationsproduktes von Undecylensäurechlorid und hydrolysiertem Collagen, Zinkpyrethion, Aluminiumpyrition und Magnesiumpyrithion/Dipyrrithion-Magnesiumsulfat eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte öllösliche Antischuppenmittel im Sinne der Erfindung sind 1-(4-Chlorophenoxy)-1-(1H-imidazol-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanon (Climbazol) und 3-Aminopyridin (Niacinamid).

Besonders bevorzugte wasserlösliche Antischuppenmittel im Sinne der Erfindung sind die Verbindung von 2-Aminoethanol mit 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridon (1:1) (Piroctone Olamine).

Weitere Tenside bzw. Emulgatoren (F)

Neben den genannten Alkanolammoniumsalzen der Alkylsulfate und/oder Alkylpolyalkylenglykolethersulfate können die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen weitere Tenside enthalten. Vorteilhaft sind dies ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe:

- Alkoholpolyethylenglykolether, z.B. solchen der allgemeinen Formel $R-O-(C_2H_4O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten C_8 - bis C_{20} - Alkylrest und n eine Zahl von 2 bis 20 darstellen, Fettsäureesterpolyethylenglykolether, z.B. solchen der allgemeinen Formel $R-COO-(C_2H_4O)_p-H$, wobei R einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten C_7 - bis C_{19} - Alkylrest und p eine Zahl von 2 bis 40 darstellen,
- Alkylpolyalkylenglykolethercarbonsäuren, z.B. solchen der allgemeinen Formel $R-O-(C_2H_4O)_n-CH_2-COOH$ bzw. deren Alkanolammonium- oder Alkalimetallsalze, wobei R einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten C_8 - bis C_{20} - Alkylrest und n eine Zahl von 2 bis 20 darstellen,

- Alkylamidoalkylbetaine, z.B. solchen der allgemeinen Formel $R\text{-CONH}(\text{CH}_2)_u\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$, wobei R einen verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten C₇- bis C₁₉- Alkylrest und u eine Zahl von 1 bis 10 darstellen,
 - Produkte aus der Alkoxylierung von Triglyceriden, die ganz oder teilweise mit C₆- bis C₂₂ - Fettsäuren verestert sind, wobei pro Mol Triglycerid 2 bis 40 Mol Alkoxyierungsmittel eingesetzt werden (als besonders bevorzugte Tensidgruppe), z.B. mit Ölsäure teilveresterte Anlagerungsprodukte von Rizinusöl und/oder gehärtetem Rizinusöl mit Ethylenoxid.
 - Partiiell neutralisierte Partialglyceride von ein oder mehrwertigen C₂- bis C₂₂- Carbonsäuren, wie z.B. Linolsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Citronensäure und/oder Milchsäure.
 - Ester des Polyglycerins, worin die Carbonsäure-Gruppe vorzugsweise 2 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist.
- Vorzugsweise sind in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weiterhin keine oder allenfalls sehr geringe Anteile (kleiner 0,5 Gew.-%) anionischer Tenside des Sulphonat-Typs enthalten und weiterhin sind vorzugsweise in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nur sehr geringe Anteile (kleiner 0,5 Gew.-%) Fettsäurepolyglyolestersulfate enthalten und insbesondere keine Fettsäurepolyglyolestersulfate.

Elektrolyte (G)

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können Elektrolyte enthalten. Beispielfhaft seien Alkali- und Erdalkalisalze, wie z.B. die entsprechenden Halogenide, Sulfate, Phosphate oder Citrate genannt.

Additive (H)

Additive sind beispielhaft Poly(C₂- bis C₄-)alkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole und/oder Polypropylenglykole, jeweils vorzugsweise mit einem Molgewicht bis 1500 g/mol, Parfüme, Farbstoffe, Hydrotropica, Verdicker, Perlglanzagenzien, Eiweißhydrolysate, Pflanzenextrakte, Vitamine, α -Hydroxycarbonsäuren und ihre Ester, antimikrobielle Stoffe und dergleichen. Die

Lichtschutzfilter (E.1) und die Antischuppenmittel (E.2) werden im Sinne der Erfindung nicht als Additive (H) verstanden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind insbesondere zur Herstellung von Schäumen durch eine mit Fingerdruck betriebenen Pumpschäumer geeignet (nicht unter Anwendung eines unter Druck stehenden Treibmittels), wie sie z.B. Airspray International anbietet.

Die nachfolgenden Beispiele, sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen stehen für Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Mikroemulsionen.

Beispiel 1

15	a) MARLINAT [®] 242/90 M	15,5 Gew.-%
	MARLOWET [®] LVS	3,9 Gew.-%
	Avocadoöl	0,7 Gew.-%
	Jojobaöl	0,2 Gew.-%
	MARLINAT [®] CM 105/80	1,9 Gew.-%
20	b) Neo Heliopan [®] Hydro*	4,0 Gew.-%
	VE-Wasser	63,6 Gew.-%
	NaOH, 20 %ig	2,6 Gew.-%
	NaCl	1,9 Gew.-%
25	Ampholyt JB 130 K	2,7 Gew.-%
	c) Antil [®] 141, liquid	1,0 Gew.-%
	Laurylglucosid	1,0 Gew.-%
	Parfüm	1,0 Gew.-%
30	Konservierungsmittel	q.s.

* mit 20 %iger NaOH auf pH = 6,5 eingestellt

Herstellung: Die gesamte Herstellung erfolgte bei 20 °C. Die unter a) und b) aufgeführten Komponenten wurden separat zusammengegeben und homogen gerührt. Anschließend wurde Phase b) langsam bei ständigem Rühren zu Phase a) gegeben.

In die vereinigte klare Phase wurden abschließend die unter c) angegebenen Komponenten bei ständigem Rühren zugegeben. Es entstand ein klares Produkt mit hohem Schäumvermögen.

5 Beispiel 2

	a) MARLINAT® 242/90 M	16,0 Gew.-%
	MARLOWET® LVS	4,0 Gew.-%
	Avocadoöl	0,6 Gew.-%
10	Jojobaöl	0,2 Gew.-%
	MARLINAT® CM 105/80	2,0 Gew.-%
	b) VE-Wasser	65,4 Gew.-%
	NaCl	3,0 Gew.-%
15	Ampholyt JB 130 K	2,8 Gew.-%
	c) Antil®141, liquid	3,0 Gew.-%
	Parfüm	1,0 Gew.-%
	Konservierungsmittel	q.s.

20

Herstellung: Die Herstellung erfolgte gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

25	a) MARLINAT® 242/90 M	28,0 Gew.-%
	MARLOWET® LVS	7,0 Gew.-%
	LIPOXOL® 600	2,0 Gew.-%
	Sojaöl	4,0 Gew.-%
	Rizinusöl	1,0 Gew.-%
30	MARLINAT® CM 105/80	3,8 Gew.-%
	Eiweißhydrolysat	0,5 Gew.-%
	Uvinul® MC 80	3,0 Gew.-%

35

	b) VE-Wasser	38,7 Gew.-%
	NaCl	2,0 Gew.-%
	Ampholyt JB 130 K	5,0 Gew.-%
5	Uvinul [®] MS 40*	2,0 Gew.-%
	c) Antil [®] 141, liquid	2,0 Gew.-%
	Parfüm	1,0 Gew.-%
	Konservierungsmittel	q.s.

10

* mit 20 %iger NaOH auf pH = 6,5 eingestellt

Herstellung: Die Herstellung erfolgte gemäß Beispiel 1.

15 Beispiel 4

	a) MARLINAT [®] 242/90 M	28,0 Gew.-%
	MARLOWET [®] LVS	7,0 Gew.-%
	LIPOXOL [®] 600	2,0 Gew.-%
20	Sojaöl	4,0 Gew.-%
	Rizinusöl	1,0 Gew.-%
	MARLINAT [®] CM 105/80	3,8 Gew.-%
	Eiweißhydrolysat	0,5 Gew.-%
	Uvinul [®] MC 80	3,0 Gew.-%
25	b) VE-Wasser	39,7 Gew.-%
	NaCl	1,0 Gew.-%
	Ampholyt JB 130 K	5,0 Gew.-%
	Uvinul [®] P 25	2,0 Gew.-%
30	c) Antil [®] 141, liquid	2,0 Gew.-%
	Parfüm	1,0 Gew.-%
	Konservierungsmittel	q.s.

35 Herstellung: Die Herstellung erfolgte gemäß Beispiel 1

Beispiel 5

5	a) MARLINAT [®] 242/90 M	19,0 Gew.-%
	MARLOWET [®] LVS	2,5 Gew.-%
	RonaCare [®] Nicotinamide	0,7 Gew.-%
	Jojobaöl	1,0 Gew.-%
	MARLINAT [®] CM 105/80	2,3 Gew.-%
10	b) VE-Wasser	68,6 Gew.-%
	NaCl	2,4 Gew.-%
	Ampholyt JB 130 K	1,8 Gew.-%
15	c) Antil [®] 141, liquid	0,6 Gew.-%
	Parfüm	0,6 Gew.-%
	Konservierungsmittel	q.s.

Herstellung: Die Herstellung erfolgte gemäß Beispiel 1

Beispiel 6

25	a) MARLINAT [®] 242/90 M	15,0 Gew.-%
	MARLOWET [®] LVS	2,0 Gew.-%
	Crinipan [®] AD	0,7 Gew.-%
	Jojobaöl	1,0 Gew.-%
	MARLINAT [®] CM 105/80	1,8 Gew.-%
30	b) VE-Wasser	74,0 Gew.-%
	NaCl	2,0 Gew.-%
	Ampholyt JB 130 K	1,5 Gew.-%
35	c) Antil [®] 141, liquid	1,0 Gew.-%
	Parfüm	0,5 Gew.-%
	Konservierungsmittel	q.s.

Herstellung: Die Herstellung erfolgte gemäß Beispiel 1

Beispiel 7

5	a) MARLINAT [®] 242/90 M	19,0 Gew.-%
	MARLOWET [®] LVS	2,5 Gew.-%
	Octopirox [®]	0,5 Gew.-%
	Jojobaöl	1,0 Gew.-%
	MARLINAT [®] CM 105/80	2,3 Gew.-%
10	b) VE-Wasser	67,3 Gew.-%
	NaCl	2,4 Gew.-%
	Ampholyt JB 130 K	1,8 Gew.-%
15	c) Antil [®] 141, liquid	0,6 Gew.-%
	Aloe Vera (1:1)	2,0 Gew.-%
	Parfüm	0,6 Gew.-%
	Konservierungsmittel	q.s.

Herstellung: Die Herstellung erfolgte gemäß Beispiel 1

In den Beispielen 1 bis 7 wurden die folgenden Produkte eingesetzt

MARLINAT[®] 242/90 M: C_{12/14}-Alkylpolyethylenglykol (2 EO)ethersulfat-Monoisopropanolammonium Salz, in 1 ,2-Propylenglykol (Sasol Germany GmbH)

MARLINAT[®] CM 105/80: C_{12/14}-Alkylpolyethylenglykol (10 EO)ethersulfat-Natriumsalz, (Sasol Germany GmbH)

MARLOWET[®] LVS: Oxethyliertes Rizinusöl, teilverestert mit Ölsäure (Sasol Germany GmbH)

LIPOXOL[®] 600: Polyethylenglykol 600 (Sasol Germany GmbH)

Ampholyt JB 130 K: Kokoamidopropyltrimethylbetain (Sasol Germany GmbH)

Neo Heliopan[®] Hydro: 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (Haarmann & Reimer GmbH)

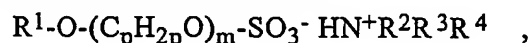
- Neo Heliopan® 303: Octocrylene
(Haarmann & Reimer GmbH)
- Antil® 141, liquid: Polyethylenglykol-propylenglykol-dioleat
(Degussa AG)
- 5 Uvinul® MC 80: 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester
(BASF AG)
- Uvinul® MS 40: 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure
(BASF AG)
- 10 Uvinul® P 25: 4-Bis(polyethoxy)paraminobenzoessäurepolyethoxy-
ethylester (BASF AG)
- RonaCare™ Nicotinamide: Niacinamid (Merck KGaA)
- Crinipan® AD: Climbazol (Haarmann & Reimer GmbH)
- Octopyrox®: Piroctone Olamine (Clariant GmbH)
- 15 Alle beispielhaft angegebenen Formulierungen zeichnen sich durch hohe Reini-
gungskraft, hohes Schäumvermögen, gutes Anschäumvermögen, Lagerstabilität und
Hautmildheit aus.

20

Patentansprüche

1. Mikroemulsion enthaltend zumindest die folgenden Komponenten:

0,5 bis 70 Gew.-% Alkanolammonium-Salze der Alkylsulfate und/oder Alkylpoly-
alkylenglykolethersulfate der Struktur:



worin

R^1 = ein C_8 - bis C_{20} - Kohlenwasserstoffrest ist,

p = eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist, wobei p für jedes m verschieden
sein kann,

R^2 = H, ein C_1 - bis C_6 - Alkyl oder ein C_2 - bis C_4 - Hydroxyalkyl,

R^3 = H, ein C_1 - bis C_6 - Alkyl oder ein C_2 - bis C_4 - Hydroxyalkyl,

R^4 = ein C_2 - bis C_4 - Hydroxyalkyl und

m = eine ganze Zahl von 0 bis 7 ist,

oder deren Gemische,

(B) 20 bis 95 Gew.-% Wasser,

(C) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Ölkomponenten und

(D) 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer ein- oder mehrwertiger C_2 - bis C_{24} -
Alkohole, sowie

(E.1) 0,1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer UV-Lichtschutzfilter und/oder

(E.2) 0,1 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Antischuppenmittel,

jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

2. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der(die)
UV-Lichtschutzfilter ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: 3-Benzylidencampher
und dessen Derivate, 4-Aminobenzoesäurederivate, Ester der Zimtsäure, Ester der
Salicylsäure, Derivate des Benzophenons, Ester der Benzalmalonsäure, Triazin-
derivate, Propan-1,3-dione, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Sulfon-
säurederivate von Benzophenon, Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers,
Derivate der 4-Aminobenzoesäure und feindisperse Metalloxide bzw. Salze.

3. Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch ge-
kennzeichnet, dass der UV-Lichtschutzfilter (E.1) eine oder mehrere der folgenden
Substanzen ist: Octocrylene, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 2-
Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-sulfonsäure

und 4-Bis(polyethoxy)paraminobenzoessäurepolyethoxyethylester sowie deren Mischungen.

- 5 4. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antischuppenmittel (E.2) eine oder mehrere der folgenden Substanzen ist: 1-(4-Chlorophenoxy-1-(1-H-imidazol-1-yl)-3,3-dimethyl-2-butanon, 3-Aminopyridin und die Verbindung von 2-Aminoethanol mit 1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridon.
- 10 5. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1, worin die Alkanolammonium-Salze der Alkylsulfate und/oder Alkylpolyalkylenglykolethersulfate unabhängig voneinander folgende Reste bzw. Indizes aufweisen:
- R¹ = ein linearer oder gesättigter C₁₂- bis C₁₆- Alkylrest,
p = 2 oder 3 ist, wobei p für jedes m verschieden sein kann,
15 R² = H oder Hydroxyisopropyl,
R³ = H oder Hydroxyisopropyl,
R⁴ = Hydroxyisopropyl und/oder
m = eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.
- 20 6. Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponenten
- (A) zu 2 bis 60 Gew.-% ,
(B) zu 30 bis 80 Gew.-% ,
(C) zu 0,5 bis 15 Gew.-% und/oder
25 (D) zu 0,1 bis 9 Gew.-%
in der Mikroemulsion enthalten sind.
7. Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin enthaltend zumindest eine der folgenden Komponenten
- 30 (F) größer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Tenside bzw. Emulgatoren,
und ggf. auch
(G) größer 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Elektrolyte und
(H) größer 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Additive.

35

8. Mikroemulsion gemäß Anspruch 7, enthaltend zumindest folgende Komponente:

(F) zumindest 1 Gew.% eines Produktes aus der Alkoxylierung von Triglyceriden, das ganz oder teilweise mit C₆- bis C₂₂-Fettsäuren verestert ist, wobei vorzugsweise pro Mol Triglycerid 2 bis 40 Mol Alkoxylierungsmittel eingesetzt werden.

9. Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Ölkomponente (C) eine oder mehrere Komponenten enthält ausgewählt aus der Gruppe der Lecithine, der Mono-, Di- und /oder Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder linearer Carbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24 C-Atomen, verzweigten und/oder linearen Kohlenwasserstoffen, der Wachse; Vaseline, Paraffinöle, Polyolefine, Silikonöle und Ester aus gesättigten, ungesättigten und/oder aromatischen, verzweigten und/oder linearen Carbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder linearer Alkohole einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen.

10. Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroemulsion eine stabile und transparente Emulsion ist, deren disperse Phase eine mittlere Teilchengröße von kleiner 100 nm aufweist.

11. Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroemulsion kleiner 0,5 Gew.-% anionische Tenside des Sulphonat-Typs enthält und insbesondere kleiner 0,5 Gew.-% Fettsäurepolyglycolestersulfate, vorzugsweise keine Fettsäurepolyglycolestersulfate.

12. Verwendung der Mikroemulsion gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche im kosmetischen Bereich und/oder zur Herstellung eines Arzneimittels zur Verwendung im medizinisch-dermatologischen Bereich.

13. Verwendung der Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 enthaltend die Komponente (E.1) als Sonnenschutzmittel.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13 als Mittel zur Reinigung und Pflege der Haut in Form eines Schaumes zur Aufbringung mittels handbetriebener Pumpschäumer ohne Verwendung von Treibgasen

15. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14 als aufzutragendes und mit wasser abzuspülendes Reinigungs- und Pflegeprodukt enthaltend größer 0 Gew.-% der Komponente (F).
- 5
16. Verwendung gemäß Anspruch 13 bis 15 als aufzutragendes und mit wasser abzuspülendes Reinigungs- und Pflegeprodukt für Haut und Haare, insbesondere als Duschgel.
- 10
17. Verwendung der Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 enthaltend die Komponente (E.2) als Antischuppenshampoo, vorzugsweise weiterhin enthaltend größer 0 Gew.-% der Komponente (F).
-

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/00 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 47166 A (BROCK MICHAEL ;MICHEL URSULA (DE); NAPIERALA HEINZ (DE); RWE DEA A) 17 August 2000 (2000-08-17) claims	1,5-7,13
Y	WO 02 053695 A (ESCHER THOMAS ;HENKEL KGAA (DE); RIEBE HANS-JUERGEN (DE)) 11 July 2002 (2002-07-11) page 26, paragraph 3 -page 27, paragraph 1; examples 6,7; table 2	1,5-7,13
Y	EP 0 374 414 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 27 June 1990 (1990-06-27) page 1, line 5-7; example 4	1,5-7,13
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2003

Date of mailing of the international search report

19/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02454

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 09943 A (ANSMANN ACHIM ;FABRY BERND (DE); HENKEL KGAA (DE); HENSEN HERMANN) 4 March 1999 (1999-03-04) claims -----	1
A	WO 01 45615 A (PROCTER & GAMBLE) 28 June 2001 (2001-06-28) page 51, paragraph 4 -page 52, paragraph 1; example 15 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/02454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0047166	A	17-08-2000	DE 19904847 A1	10-08-2000
			AT 230970 T	15-02-2003
			WO 0047166 A2	17-08-2000
			DE 50001090 D1	20-02-2003
			DK 1150643 T3	05-05-2003
			EP 1150643 A2	07-11-2001
			ES 2190951 T3	01-09-2003
			JP 2002536388 T	29-10-2002
WO 02053695	A	11-07-2002	DE 10100339 A1	18-07-2002
			WO 02053695 A2	11-07-2002
			EP 1348017 A2	01-10-2003
EP 0374414	A	27-06-1990	DE 3843224 A1	28-06-1990
			EP 0374414 A2	27-06-1990
WO 9909943	A	04-03-1999	DE 19736906 A1	04-03-1999
			DE 19741911 C1	14-01-1999
			DE 19810889 A1	11-11-1999
			AT 227702 T	15-11-2002
			AU 8807698 A	22-02-1999
			AU 9263198 A	16-03-1999
			AU 9435498 A	16-03-1999
			CA 2301507 A1	04-03-1999
			DE 59803990 D1	06-06-2002
			DE 59806292 D1	19-12-2002
			WO 9906518 A1	11-02-1999
			WO 9909943 A1	04-03-1999
			WO 9909944 A1	04-03-1999
			WO 9910468 A1	04-03-1999
			WO 9910457 A1	04-03-1999
			WO 9909940 A1	04-03-1999
			WO 9910463 A1	04-03-1999
			WO 9910458 A1	04-03-1999
			WO 9910460 A1	04-03-1999
			WO 9910309 A1	04-03-1999
			WO 9910469 A1	04-03-1999
			WO 9910471 A1	04-03-1999
			WO 9910470 A1	04-03-1999
			WO 9909938 A1	04-03-1999
			WO 9910319 A1	04-03-1999
			WO 9910461 A1	04-03-1999
			WO 9909935 A2	04-03-1999
			WO 9910459 A1	04-03-1999
			WO 9909942 A1	04-03-1999
			EP 1007613 A1	14-06-2000
			EP 1007619 A1	14-06-2000
			EP 1007614 A1	14-06-2000
			EP 1007500 A1	14-06-2000
			EP 1006992 A1	14-06-2000
			EP 1007508 A1	14-06-2000
			EP 1007620 A1	14-06-2000
			ES 2186229 T3	01-05-2003
			JP 2001513535 T	04-09-2001
			JP 2001514160 T	11-09-2001
			JP 2001514166 T	11-09-2001
			JP 2001514302 T	11-09-2001
			JP 2001514306 T	11-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/02454

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9909943	A	JP 2001514307 T	11-09-2001
		US 6300297 B1	09-10-2001
		US 6235696 B1	22-05-2001
		US 6498268 B1	24-12-2002
		US 6235913 B1	22-05-2001
WO 0145615	A	28-06-2001	
		AU 2443401 A	03-07-2001
		AU 2586601 A	03-07-2001
		AU 2586701 A	03-07-2001
		BR 0016327 A	27-08-2002
		BR 0016456 A	20-08-2002
		CA 2392695 A1	28-06-2001
		CA 2393147 A1	28-06-2001
		CA 2393149 A1	28-06-2001
		CN 1414844 T	30-04-2003
		CN 1414845 T	30-04-2003
		CZ 20021933 A3	13-11-2002
		CZ 20022114 A3	12-02-2003
		EP 1255521 A1	13-11-2002
		EP 1242022 A1	25-09-2002
		EP 1244406 A1	02-10-2002
		JP 2003517949 T	03-06-2003
		JP 2003517882 T	03-06-2003
		JP 2003517950 T	03-06-2003
		WO 0145613 A1	28-06-2001
		WO 0145615 A1	28-06-2001
		WO 0145616 A1	28-06-2001
		US 2003028165 A1	06-02-2003
		US 2002016122 A1	07-02-2002
		US 2002164465 A1	07-11-2002
		US 2002034912 A1	21-03-2002
		US 2002022426 A1	21-02-2002
		US 2002034913 A1	21-03-2002
		US 2002039867 A1	04-04-2002
		US 2002022427 A1	21-02-2002
		US 2002062974 A1	30-05-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/00 A61K7/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K A61Q

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 47166 A (BROCK MICHAEL ;MICHEL URSULA (DE); NAPIERALA HEINZ (DE); RWE DEA A) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche ---	1,5-7,13
Y	WO 02 053695 A (ESCHER THOMAS ;HENKEL KGAA (DE); RIEBE HANS-JUERGEN (DE)) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Seite 26, Absatz 3 -Seite 27, Absatz 1; Beispiele 6,7; Tabelle 2 ---	1,5-7,13
Y	EP 0 374 414 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 27. Juni 1990 (1990-06-27) Seite 1, Zeile 5-7; Beispiel 4 ---	1,5-7,13
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 09943 A (ANSMANN ACHIM ;FABRY BERND (DE); HENKEL KGAA (DE); HENSEN HERMANN) 4. März 1999 (1999-03-04) Ansprüche ---	1
A	WO 01 45615 A (PROCTER & GAMBLE) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Seite 51, Absatz 4 -Seite 52, Absatz 1; Beispiel 15 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung/ie zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/02454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0047166 A	17-08-2000	DE 19904847 A1	10-08-2000
		AT 230970 T	15-02-2003
		WO 0047166 A2	17-08-2000
		DE 50001090 D1	20-02-2003
		DK 1150643 T3	05-05-2003
		EP 1150643 A2	07-11-2001
		ES 2190951 T3	01-09-2003
		JP 2002536388 T	29-10-2002
WO 02053695 A	11-07-2002	DE 10100339 A1	18-07-2002
		WO 02053695 A2	11-07-2002
		EP 1348017 A2	01-10-2003
EP 0374414 A	27-06-1990	DE 3843224 A1	28-06-1990
		EP 0374414 A2	27-06-1990
WO 9909943 A	04-03-1999	DE 19736906 A1	04-03-1999
		DE 19741911 C1	14-01-1999
		DE 19810889 A1	11-11-1999
		AT 227702 T	15-11-2002
		AU 8807698 A	22-02-1999
		AU 9263198 A	16-03-1999
		AU 9435498 A	16-03-1999
		CA 2301507 A1	04-03-1999
		DE 59803990 D1	06-06-2002
		DE 59806292 D1	19-12-2002
		WO 9906518 A1	11-02-1999
		WO 9909943 A1	04-03-1999
		WO 9909944 A1	04-03-1999
		WO 9910468 A1	04-03-1999
		WO 9910457 A1	04-03-1999
		WO 9909940 A1	04-03-1999
		WO 9910463 A1	04-03-1999
		WO 9910458 A1	04-03-1999
		WO 9910460 A1	04-03-1999
		WO 9910309 A1	04-03-1999
		WO 9910469 A1	04-03-1999
		WO 9910471 A1	04-03-1999
		WO 9910470 A1	04-03-1999
		WO 9909938 A1	04-03-1999
		WO 9910319 A1	04-03-1999
		WO 9910461 A1	04-03-1999
		WO 9909935 A2	04-03-1999
		WO 9910459 A1	04-03-1999
		WO 9909942 A1	04-03-1999
		EP 1007613 A1	14-06-2000
		EP 1007619 A1	14-06-2000
		EP 1007614 A1	14-06-2000
		EP 1007500 A1	14-06-2000
		EP 1006992 A1	14-06-2000
		EP 1007508 A1	14-06-2000
		EP 1007620 A1	14-06-2000
		ES 2186229 T3	01-05-2003
		JP 2001513535 T	04-09-2001
		JP 2001514160 T	11-09-2001
		JP 2001514166 T	11-09-2001
		JP 2001514302 T	11-09-2001
		JP 2001514306 T	11-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE 03/02454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9909943 A		JP 2001514307 T	11-09-2001
		US 6300297 B1	09-10-2001
		US 6235696 B1	22-05-2001
		US 6498268 B1	24-12-2002
		US 6235913 B1	22-05-2001
WO 0145615 A	28-06-2001	AU 2443401 A	03-07-2001
		AU 2586601 A	03-07-2001
		AU 2586701 A	03-07-2001
		BR 0016327 A	27-08-2002
		BR 0016456 A	20-08-2002
		CA 2392695 A1	28-06-2001
		CA 2393147 A1	28-06-2001
		CA 2393149 A1	28-06-2001
		CN 1414844 T	30-04-2003
		CN 1414845 T	30-04-2003
		CZ 20021933 A3	13-11-2002
		CZ 20022114 A3	12-02-2003
		EP 1255521 A1	13-11-2002
		EP 1242022 A1	25-09-2002
		EP 1244406 A1	02-10-2002
		JP 2003517949 T	03-06-2003
		JP 2003517882 T	03-06-2003
		JP 2003517950 T	03-06-2003
		WO 0145613 A1	28-06-2001
		WO 0145615 A1	28-06-2001
		WO 0145616 A1	28-06-2001
		US 2003028165 A1	06-02-2003
		US 2002016122 A1	07-02-2002
		US 2002164465 A1	07-11-2002
		US 2002034912 A1	21-03-2002
		US 2002022426 A1	21-02-2002
		US 2002034913 A1	21-03-2002
		US 2002039867 A1	04-04-2002
		US 2002022427 A1	21-02-2002
		US 2002062974 A1	30-05-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.